

[19]中华人民共和国专利局

对 3

[51]Int. Cl.⁶

H01L 49/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96190271.X

[43]公开日 1997年5月14日

[11] 公开号 CN 1149932A

[22]申请日 96.4.1

[30]优先权

[32]95.3.31 [33]JP[31]100371/95

[86]国际申请 PCT/JP96/00903 96.4.1

[87]国际公布 WO96/30953 日 96.10.3

[85]进入国家阶段日期 96.11.29

[71]申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 高野靖 关冢巳

吉水靖博 井上孝

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 程天正 叶恺东

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 金属-绝缘体-金属型非线性元件的制造方法、金属-绝缘体-金属型非线性元件及液晶显示装置

[57]摘要

在包括 Ta 电极层 (16)、阳极氧化膜 (18) 和 Cr 电极层 (20) 的 MIM 型非线性元件 (50) 的制造方法中, 首先在透明基片 (12) 上设有氧化钽膜 (14), 在其上设有 Ta 电极层 (16)、在其上设有阳极氧化膜 (18)。之后进行热处理。热处理的最佳降温工序是在含有水蒸汽的气氛中进行。之后, 形成设有 Cr 电极层 (20) 的 MIM 型非线性元件 (50)。通过在含有水蒸汽的气氛中进行热处理, 能够提高 MIM 型非线性元件的非线性特性, 也能够提高断开时的电阻值特性。

(BJ)第 1456 号

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

1.一种包括第一导电层、氧化膜和第二导电层的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,包括:

在基片上形成上述第一导电层的工序;

5 在上述第一导电层上形成上述氧化膜的工序;

对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的工序;和

之后,在上述氧化膜上形成上述第二导电层的工序.

2.权利要求 1 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,10 上述第一导电层由 Ta 构成.

3.权利要求 1 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,上述第一导电层由以 Ta 作为主要成分、并从 W、Re 和 Mo 构成的组中至少选择添加一种以上的元素来构成.

4.权利要求 1 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,15 上述氧化膜是上述第一导电层的阳极氧化膜.

5.权利要求 2 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,上述氧化膜是上述第一导电层的阳极氧化膜.

6.权利要求 3 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,上述氧化膜是上述第一导电层的阳极氧化膜.

7.权利要求 1 ~ 6 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制20 造方法,其特征在于,上述第二导电层是由 Cr、Ti、Al 或 Mo 构成.

8.权利要求 7 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在于,上述第二导电层是由 Cr 构成.

9.权利要求 1 ~ 6 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制25 造方法,其特征在于,上述含有水蒸汽的气体是空气.

10.权利要求 1 ~ 6 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制20 造方法,其特征在于,上述含有水蒸汽的气体是水蒸汽和惰性气体的混合气体.

11.权利要求 10 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法,其特征在30 于,上述惰性气体是氮气.

12.权利要求 1 ~ 6 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制

造方法, 其特征在于, 上述含有水蒸汽的气体是空气和氮气的混合气体。

13. 权利要求 1 ~ 11 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 在上述含有水蒸汽的气体中水蒸汽的浓度对含有水蒸汽的气体整体来说是大于 0.001 摩尔%。

14. 权利要求 1 ~ 11 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 在上述含有水蒸汽的气体中水蒸汽的浓度对含有水蒸汽的气体整体来说是大于 0.005 摩尔%。

15. 权利要求 1 ~ 11 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 在上述含有水蒸汽的气体中水蒸汽的浓度对含有水蒸汽的气体整体来说是大于 0.014 摩尔%。

16. 权利要求 1 ~ 6 中任一权利要求记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 形成上述第一导电层和氧化膜的上述基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的工序是对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片进行热处理的工序的最终降温工序。

17. 权利要求 16 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 上述最终降温工序中包括至少降温到 220 °C 的降温工序。

18. 权利要求 16 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 在上述最终降温工序中的降温速度是 0.1 °C/min 至 60 °C/min 之间。

19. 权利要求 16 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 上述最终降温工序是从第一温度开始降到第二温度为止的工序时, 上述 MIM 型非线性元件的制造方法还进一步包括在高于上述第一温度的条件下对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的工序。

20. 权利要求 16 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 在上述最终降温工序是从第一温度开始降到第二温度为止的工序时, 上述 MIM 型非线性元件的制造方法还进一步包括在高于第一温度的条件下对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片在惰性气氛中进行热处理的工序。

21. 权利要求 18 记载的 MIM 型非线性元件的制造方法, 其特征在于, 上述惰性气体是氮气。

22. 权利要求 1 记载的 MIM 型非线性元件, 其特征在于, 该元件系

在上述第二导电层形成工序中、在进行热分解光谱测量时在图 12 中可清楚地观察到峰值 P2 的氧化膜上进行形成上述第二导电层的工序的结果所制造的 MIM 型非线性元件。

23. 一种包括第一导电层、氧化膜和第二导电层的 MIM 型非线性元件，其特征在于，上述氧化膜是在进行热分解光谱测量时在图 12 中可清楚地观察到峰值 P2 的氧化膜。

24. 一种液晶显示装置，其特征在于，用权利要求 1 记载的方法所制造的 MIM 型非线性元件作为像素的开关元件来使用。

说明书

金属—绝缘体—金属型非线性元件的制造方法、 金属—绝缘体—金属型非线性元件及液晶显示装置

5

技术领域

本发明涉及金属—绝缘体—金属（MIM）型非线性元件的制造方法、MIM型非线性元件及液晶显示装置。

背景技术

10 一般来说，在有源矩阵式液晶显示装置中，在一侧的基片上的每个象素区设有开关元件构成矩阵式阵列，在另一侧的基片上，形成彩色滤光片，在两基片间预先填充液晶，在各个象素区控制液晶的定向状态以显示预定的信息。这里，作为开关元件，使用薄膜晶体管（TFT）等三端元件或MIM型非线性元件等二端元件；但为了与液晶显示装置荧
15 光屏的大型化和低成本化等要求相对应，使用MIM型非线性元件是有利的。另外，在使用MIM型非线性元件时，在形成彩色滤光片一侧的基片上设有扫描线，在另一侧的基片上设有数据线，因此，存在着所谓不会发生交叉短路的优点。

20 如图14所示，使用这类MIM型非线性元件的有源矩阵式液晶显示装置100在包括与扫描线驱动电路72连接的多条扫描线74和与数据线驱动电路76连接的多条数据线78的矩阵的各单元中分别设有象素区80。在各个象素区80中分别设有其一端与数据线78连接的MIM型非线性元件50和在MIM型非线性元件50和扫描线74之间连接的液晶显示单元60。该液晶显示单元60根据加到扫描线74上的信号与加到数
25 据线78上的信号的电压差来驱动。如液晶显示单元60的阈值电压为 V_b 、MIM型非线性元件50的阈值电压为 V_{th} 、液晶显示单元60变为闭合状态时液晶显示单元60的两端电压为 $(V_b + \Delta V)$ ，则在选择期间内，当该电压差为 $(V_b + V_{th} + \Delta V)$ 时，液晶显示单元60闭合，当该电压差为 $(V_b + V_{th})$ 时，液晶显示单元60断开。另外，在非选择
30 期间内，只要该电压差小于 V_{th} ，就维持在选择期间内设定的状态不变。

图15是使用了这样的MIM型非线性元件的有源矩阵式液晶显示装置100的剖面图，在电极基片10和电极基片30之间夹着液晶层40。

电极基片 10 包括透明基片 12、在透明基片 12 上设置的 MIM 型非线性元件 50 和与 MIM 型非线性元件 50 连接的象素电极 22。MIM 型非线性元件 50 系由在透明电极 12 上形成的 Ta 电极层 16、在 Ta 电极层上设置的 Ta_2O_5 膜 18 以及在 Ta_2O_5 膜 18 上设置的 Cr 电极层 20 构成。

5 Ta_2O_5 膜 18 通过阳极氧化 Ta 电极层 16 来形成，以便在 Ta 电极层 16 的表面以膜厚均匀和无针孔的状态形成 Ta_2O_5 膜 18（参见特开平 5 - 297389 号及特开平 5 - 313207 号）。

以前，这种结构的 MIM 型非线性元件 50 按如下方法来制造。如图 1 所示，在透明基片 12 上通过溅射法淀积钽膜，随后通过加热氧化形成约 1000 Å 的氧化钽膜 14。然后，通过溅射法淀积约 3000 Å 的钽膜，随后对其刻蚀图形形成 Ta 电极层。然后进行 Ta 电极层 16 的阳极氧化形成 Ta_2O_5 阳极氧化膜。然后，通过溅射法淀积 1500 Å 的铬膜，对其刻蚀图形形成 Cr 电极层，这样就形成了 MIM 型非线性元件 50。

10

为了提高这类 MIM 型非线性元件的非线性特性，在 1981 年 6 月的《IEEE 会刊：电子器件》（IEEE Trans Electron Devices）ED28 卷第 736 - 739 页介绍了一种在构成 MIM 型非线性元件的 Ta 电极层 16 中掺杂氮的装置。然而，在该技术中需要高超的溅钽技术，难以制造重复性好的 MIM 型非线性元件。

15

为了提高 MIM 型非线性元件的非线性特性，在特开昭 63 - 50081 号中提出了一种在阳极氧化钽薄膜后在氮气气氛中进行 400 - 600 °C 的热处理的方法。然而，仅仅在阳极氧化钽薄膜后在氮气气氛中进行 400 - 600 °C 的热处理，难以得到获得良好的图象质量所需的非线性特性和断开时的电阻特性，希望进一步提高非线性特性及断开时的电阻特性。

20

因此，本发明的目的在于提供一种能够提高 MIM 型非线性元件的非线性特性及断开时的电阻值特性的 MIM 型非线性元件的制造方法以及使用提高了非线性特性和断开时的电阻值特性的 MIM 型非线性元件的液晶显示装置。

25

发明的公开内容

根据本发明，提供了一种包括第一导电层，氧化膜和第二导电层的 MIM 型非线性元件的制造方法，其特征在于，包括：

30

在基片上形成上述第一导电层的工序；

在上述第一导电层上形成上述氧化膜的工序；

对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的工序；和

之后，在上述氧化膜上形成上述第二导电层的工序。

5 这样，通过对形成上述第一导电层和氧化膜的基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理，能够提高 MIM 型非线性元件的非线性特性，也能够提高断开时的电阻特性。结果，把该 MIM 型非线性元件用作液晶显示装置的开关元件时，可提供对比度高、图象质量好的液晶显示装置。

另外，因为这样断开时的电阻值很大，所以能取得随高温时漏泄电阻增大的安全系数，提供了温度特性好的 MIM 型非线性元件以及使用
10 该元件的液晶显示装置。

若本发明的制造方法应用于第一导电层由 Ta 构成的话，可取得明显效果。

另外，若第一导电层由 Ta 作为主要成分、其中至少添加从 W、Re 和 Mo 构成的组中选出的一种以上元素来构成的话，也可取得明显效
15 果。

本发明的制造方法，若应用于在第一导电层上形成第一导电层的阳极氧化膜的话，可取得尤其明显的效果，即，若应用于第一导电层由 Ta 构成和第一导电层由以 Ta 作为主要成分、并从 W、Re 和 Mo 构成的组中至少选择添加一种以上元素来构成的话可取得明显效果。

20 另外，除阳极氧化法外，还可以用 CVD 法溅射法、熔胶—凝胶法热氧化法等形成在第一导电层上形成的氧化膜。

并且，第二导电层是金属层是理想的，其中，由 Cr、Ti、Al 或 Mo 构成就更为理想，Cr 构成尤为理想。

含有水蒸汽的气体是空气是理想的，因此，如使用空气，则热处理
25 炉的构造就变得简单。

含有水蒸汽的气体是水蒸汽和惰性气体的混合气体也是理想的，若使用水蒸汽和惰性气体的混合气体的话，可控制混合气体中水蒸汽的比例，结果是含有水蒸汽的气体气氛中的热处理条件的控制变得容易。此时，使用氮气作为惰性气体是理想的。

30 另外，含有水蒸汽的气体是空气和氮气的混合气体也是理想的，因为这样可控制混合气体中的水蒸汽的比例，结果是含有水蒸汽的气体气氛中的热处理条件的控制变得容易。另外，热处理炉的构造也变得简

单。

并且，最好把含有水蒸汽的气体混入到从细管使水成雾状喷出的惰性气体中然后导入反应炉中。另外，为使使水在直接反应炉内滴下来，最好把在炉内蒸发的水蒸汽作为含有水蒸汽的气体来使用。

5 在含有水蒸汽的气体中的水蒸汽的浓度对含有水蒸汽的气体整体来说，在大于 0.014 摩尔 % 时特别理想，但在大于 0.005 摩尔 % 时也有效，在大于 0.001 摩尔 % 时也有效。

形成第一导电层和氧化膜的基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的时间在 10 秒以上是理想的，较理想地是在 2 分钟以上，更理想地是在 5 分钟以上。

理想地，形成第一导电层和氧化膜的基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的工序是对形成第一导电层和氧化膜的基片进行热处理的工序的最终降温工序。

15 该最终降温工序包括至少降到 220 °C 的降温工序。而且，若考虑装置的温度分布和安全系数，最好在含有水蒸汽的气氛中进行 200 °C 以下的热处理。

并且，热处理后在氧化膜上形成第二导电层的温度最好在 220 °C 以下。

20 还有，在最终降温工艺中降温速度在 0.1 °C/min 至 60 °C/min 之间是理想的，较理想地是在 0.5 °C/min 至 40 °C/min 之间，更理想地是在 0.5 °C/min 至 10 °C/min 之间。并且，在降温时可在降温过程中使温度保持恒定，也可在降温过程中使温度提高一些，上述降温速度系指也包含这类情况的平均降温速度。

25 在最终降温工序在从第一温度开始降到第二温度为止的情况时，还包括在高于第一温度的条件下对形成第一导电层和氧化膜的基片在含有水蒸汽的气氛中进行热处理的工序这一点是理想的。

另外，在最终降温工序是从第一温度开始降到第二温度为止的情况时，还包括在高于第一温度的条件下对形成第一导电层和氧化膜的基片在惰性气氛中进行热处理的工序这一点也是理想的，此时，惰性气体最好是氮气。

30 这样，通过在温度高于最终降温工序开始时的第一温度下将形成第一导电层和氧化膜的基片在含有水蒸汽的气氛或在氮等惰性气体的气

氛中进行热处理, 则温度越高就可得到越高的 β 值和越高的断开时的电阻值。这种情况下的热处理温度在 600 °C 以下是理想的, 较理想地在 500 °C 以下, 更理想地在 450 °C 以下。

另外, 若降温速度变小, 则可以显著地提高 MIM 型非线性元件的非线性参量中的 β 值和断开时的电阻值。尽管热处理温度越高可得到越高的 β 值及越高的断开时的电阻值, 但这样通过减少降温速度, 能够显著提高 MIM 型非线性元件的 β 值及断开时的电阻值, 因此即使在高于最终降温工序开始时的第一温度下降低含有水蒸汽的气氛中或含有氮等惰性气氛中进行热处理的温度, 也可得到在实用上足够的 β 值和断开时的电阻值。这样, 若将热处理温度变成低温的话, 可减少玻璃等基片的收缩率, 结果提高了液晶显示装置的微细加工精度和装配精度。另外, 若热处理温度降低的话, 能够减少由于热应力等引起的 MIM 型非线性元件的损坏。

本发明的包括第一导电层、氧化膜和第二导电层的 MIM 型非线性元件的特征在于, 上述氧化膜是用热分解光谱进行测量的话, 在图 12 中可清楚地观察到在氧化膜上有峰值 P_2 。

另外, 本发明的 MIM 型非线性元件, 系由包括在基片上形成上述第一导电层的工序、在上述第一导电层上形成上述氧化膜的工序、对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片在包含水蒸汽的气氛中进行热处理的工序以及之后在上述氧化膜上形成上述第二导电层的工序的方法制造, 是包括第一导电层、氧化膜及第二导电层的 MIM 型非线性元件, 其特征在于:

该元件是在上述第二导电层形成工序中、在若进行热分解光谱测量的话在图 12 中可清楚地观察到峰值 P_2 的氧化膜上进行形成上述第二导电层的工序的结果所制造的 MIM 型非线性元件。

因此, 这些 MIM 型非线性元件能够提供非线性特性及断开时的电阻值特性高、对比度高、温度特性好的优良的液晶显示装置。

另外, 本发明的液晶显示装置的特征在于将用包括在基片上形成上述第一导电层的工序、在上述第一导电层上形成上述氧化膜的工序、对形成上述第一导电层和上述氧化膜的上述基片在包含水蒸汽的气氛中进行热处理的工序以及之后在上述氧化膜上形成上述第二导电层的工序的方法制造的 MIM 型非线性元件作为象素的开关元件来使用。

因此，这类液晶显示装置的对比度高、温度特性也好。

附图的简单说明

图 1 是用于说明本发明的第一至第十二实施例、比较例和现有 MIM 型非线性元件的制造方法的剖面图；

5 图 2 是用于说明本发明的第一至第十二实施例、比较例和现有 MIM 型非线性元件的制造方法的剖面图；

图 3 是用于说明在本发明第一、第二实施例和比较例中使用的热处理炉的剖面图；

10 图 4 是用于说明在本发明的第三至第八实施例及第十二实施例中使用的热处理炉的剖面图；

图 5 是用于说明在本发明的第九至第十一实施例中使用的热处理炉的剖面图；

图 6 是本发明的第一至第九实施例和比较例的 MIM 型非线性元件的 β 值的图；

15 图 7 是表示本发明的第一至第九实施例和比较例的 MIM 型非线性元件在闭合时的电阻值的图；

图 8 是表示本发明的第一至第九实施例和比较例的 MIM 型非线性元件在断开时的电阻值的图；

20 图 9 是表示本发明的第十二实施例和比较例的 MIM 型非线性元件在闭合时的电阻值的图；

图 10 是用于说明在本发明的第十三实施例中使用的热分析光谱 (TDS) 装置的剖面图；

图 12 是在本发明的第十三实施例中测量的、与本发明有关的样品的热分解光谱；

25 图 13 是在本发明的第十三实施例中测量的比较例的热分解光谱；

图 14 是用于说明便用于本发明及现有 MIM 型非线性元件的液晶显示装置的图；

图 15 是用于说明使用了本发明及现有 MIM 型非线性元件的液晶显示装置的剖面图。

30 实施例

下面参照附图来说明本发明的实施例。
(实施例一)

首先,如图2所示,在无碱玻璃制造的透明基片12上通过溅射法淀积钽膜,随后进行加热氧化形成约 1000 \AA 的氧化钽膜14。该氧化钽膜14是用于改善无碱玻璃制造的透明基板12和钽电极层16的密接性膜。

5 然后,通过溅射法淀积约 2000 \AA 的钽膜,随后对其刻蚀图形形成Ta电极层。然后进行钽电极层16的阳极氧化,形成厚度为 600 \AA 的 Ta_2O_5 阳极氧化膜18。作为阳极氧化用电解液,使用重量百分比为0.05%浓度的柠檬酸水溶液。阳极氧化电压为 31V 、电流密度为 0.04mA/cm^2 。

10 然后,对形成Ta电极层16和 Ta_2O_5 阳极氧化膜18的透明基片12进行热处理。

该热处理使用图3所示的纵型热处理炉200。如图3所示,在热处理炉200的玻璃钟罩202的内部设有螺柱206,在螺柱206上搭载有多个透明基片12。加热通过加热器204来进行,气体从玻璃钟罩202的上部流入,从玻璃钟罩的侧部的下方流出。

15 在本实施例中,在螺柱206上搭载有40片透明基片12,将该螺柱206从玻璃钟罩202的底部导入玻璃钟罩202内。 N_2 气从玻璃钟罩202的上部流入使玻璃钟罩202内成为氮气气氛,然后开始热处理。一边旋转螺柱206一边进行热处理。 N_2 气的流量为 20l/min 、用加热器204开始加热以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度升温直至透明基片12的温度变成 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 为止。
20 在保持 N_2 气的流量为 20l/min 不变的情况下,保持透明基片12的温度为 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 两小时。然后,将搭载透明基片12的螺柱206通过玻璃钟罩202的底部取下放到空气中,在空气中进行透明基片的快速冷却。

之后,如图1所示,在 Ta_2O_5 阳极氧化膜18上用溅射法形成约 1000 \AA 的Cr膜,对其刻蚀图形形成Cr电极层20,从而形成由Ta电极层16、 Ta_2O_5 阳极氧化膜18和Cr电极层20构成的MIM型非线性元件50。
25 50

之后,测量在各透明基片12上形成的MIM型非线性元件50的非线性参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻。这里,非线性参数 β 是在横轴为外加电压 V 的平方根: $V^{1/2}$ 、纵轴为电流与外加电压 V 之商的对数: $\log(I/V)$ 的图示时的直线斜率。另外,将在MIM型非线性元件上外加 10V 电压进行测量时的电阻值(Ω)作为闭合时的电阻值($R_{10\text{V}}$)、将在MIM型非线性元件上外加 4V 电压进行测量时的电
30

阻值(Ω)作为断开时的电阻值(R_{4v})。在本实施例中,分别测量三片透明基片 12 的 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻并求平均值。 β 是 4.10、闭合时的电阻为 $5.00 \times 10^9 \Omega$ 、断开时的电阻是 $3.50 \times 10^{12} \Omega$ 。

(实施例二)

5 在与实施例一的情况相同的条件下制成形成 Ta 电极层 16 及 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后,与实施例一相同,进行对该透明基片 12 的热处理。在实施例一中,在 N_2 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 $435^\circ C$ 两小时,在本实施例中,除了在 N_2 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 $455^\circ C$ 两小时这一点与实施例一不同外,其他方面则在
10 与实施例一相同的条件下进行。

之后,以与实施例一相同的方式形成 MIM 型非线性元件 50,与实施例一相同,测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻并求三片透明基片 12 的平均值。 β 是 5.06、闭合时的电阻 $1.07 \times 10^{10} \Omega$ 、断开时的电阻是
15 $1.19 \times 10^{13} \Omega$ 。

并且,在第一和第二实施例中,空气中的水蒸汽浓度对含有水蒸汽的空气整体来说是 1.2 摩尔%。

(实施例三)

在与实施例一的情况相同的条件下制成形成 Ta 电极层 16 及 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。
20

然后,对形成了 Ta 电极层 16 和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12 进行热处理。

该热处理使用图 4 所示的横型热处理炉 300 来进行。如图 4 所示,在热处理炉 300 的反应管 302 的内部设有螺柱 306,在螺柱 306 上纵向地搭载多个透明基片 12。通过加热器 304 来进行加热,气体从在反应管 302 的上部上设有的气体导入管 308 流入、从在反应管 302 的下部设有的气体导出管 312 流出。
25

在本实施例中,首先,一边使 N_2 气流入反应管 302 内,一边升温,将反应管 302 内保持为 $250^\circ C$ 的 N_2 气氛。之后把搭载了 100 片透明基片 12 的螺柱 306 从反应管 302 的左侧导入保持 $250^\circ C$ 的 N_2 气气氛的反应管 302 内。之后,关闭阀 310,在保持 $250^\circ C$ 不变的情况下,通过排气管 312 对反应管 302 内抽一次真空。之后,打开阀 310,通过气体导
30

入管 308 把 N_2 气导入反应管 302 内, 使反应管 302 内成为 N_2 气气氛。
一边通过气体导入管 308 流入 50l/min 的 N_2 气并通过在反应管 302 的下
部设有的排气管 312 流出, 一边开始用加热器 304 加热, 使透明基片 12
的温度以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温, 直到达到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 为止。在保持 N_2 气的
5 流量为 50l/min 不变的情况下, 保持透明基片 12 的温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 两个小
时。之后, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 处, 关闭阀 310, 通过排气管 312 对反应管 302 内
抽一次真空。之后, 打开阀 310, 通过气体导入管 308 把空气导入反应
管 302, 使反应管 302 内成为空气气氛。在反应管 302 内充满空气变为
10 一个大气压的原有状态下开始降温, 降至 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时以 $1.3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度
继续降温。在透明基片 12 的温度变成在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下之后, 把搭载透明
基片 12 的螺柱 306 从反应管 302 的左侧取出。

之后, 与实施例一相同, 形成了由 Ta 电极层 16、 Ta_2O_5 阳极氧化
膜 18 和 Cr 电极层 20 构成的 MIM 型非线性元件 50。

之后, 与实施例一相同, 测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非
15 线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻和断开时的电阻, 并求 3
片透明基片 12 的平均值。 β 为 9.06, 闭合时的电阻为 $2.02 \times 10^{11}\Omega$,
断开时的电阻为 $2.45 \times 10^{14}\Omega$ 。另外, β 、闭合时的电阻值、断开时的
电阻值的在透明基片 12 面内的离散度和在透明基片 12 之间的离散度,
与实施例一和二相比, 是非常小的值。

20 并且, 像本实施例那样, 若使用空气作为含有水蒸汽的气体的话,
装置就变得简单。

另外, 像本实施例那样, 通过在相同的热处理装置 300 内连续进行
 N_2 气气氛中的热处理及在空气中的降温可以显著地提高基片冷却状况
的可控性, 能够抑制 MIM 型非线性元件的元件特性在基片内、在基片
25 间进而是在热处理批间的离散度。

进而, 以这种方式在相同的热处理装置 300 中连续进行时, 通过在
 N_2 气气氛中对基片进行热处理后对热处理炉 300 内抽真空、及之后向热
处理炉 300 内导入空气并在空气中降温可平稳地进行气体的转换, 同时
可以在短时间内可靠地转换热处理气氛, 因此热处理条件的控制和可控
30 性得到改善。结果, 能够进一步抑制 MIM 型非线性元件的元件特性在
基片内、基片间及进而在热处理批间的离散度。

(实施例四)

在与实施例一的情况相同的条件下，制作形成 Ta 电极层和 Ta₂O₅ 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后，对该透明基片 12 进行与实施例三相同的热处理。在实施例三中，是在 N₂ 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 450 ℃ 两个小时，而在本实施例中，是在 N₂ 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 410 ℃ 两个小时，除这点与实施例三不同外，其他方面则在与实施例三相同的条件下进行。

之后，与实施例一相同，形成 MIM 型非线性元件 50，与实施例一相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻，并对三片透明基片 12 求平均值。 β 是 9.22，闭合时的电阻为 $4.94 \times 10^{10} \Omega$ ，断开时的电阻是 $9.28 \times 10^{13} \Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12 面内的离散度和透明基片 12 间的离散度与实施例一、二相比，是非常小的值。

(实施例五)

在与实施例一的情况相同的条件下，制作形成了 Ta 电极层和 Ta₂O₅ 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后，对该透明基片进行与实施例三相同的热处理。在实施例三中，是在 N₂ 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 450 ℃ 两个小时，而在本实施例中，是在 N₂ 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 380 ℃ 两个小时，除这点与实施例三不同外，其他方面则在与实施例三相同的条件下进行。

之后，与实施例一相同，形成 MIM 型非线性元件 50，与实施例一相同，测量各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻，并对三片透明基片 12 求平均值。 β 是 7.84，闭合时的电阻是 $1.96 \times 10^{10} \Omega$ ，断开时的电阻是 $2.61 \times 10^{14} \Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12 的面内的离散度和在透明基片 12 间的离散度与实施例一、二相比，是非常小的值。

(实施例六)

在与实施例的情况相同的情况下，制作形成了 Ta 电极层和 Ta₂O₅ 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后，对该透明基片进行与实施例三相同的热处理。在实施例三中，是在 N₂ 气气氛中保持透明基片 12 的温度为 450 ℃ 两个小时，而在本实施例中，是在 N₂ 气气氛中保持透明基片

12 的温度为 350℃ 两个小时，除这点与实施例三不同外，其他方面则在
与实施例三相同的条件下进行。

之后，与实施例一相同，形成 MIM 型非线性元件 50，与实施例一
相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性
5 参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻，并对三片透明基片 12 求平均
值。 β 是 6.07，闭合时的电阻是 $1.01 \times 10^{10} \Omega$ ，断开时的电阻是 7.45
 $\times 10^{13} \Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12
的面内的离散度和在透明基片 12 间的离散度与实施例一、二相比，是
非常小的值。

10 (实施例七)

在与实施例一的情况相同的情况下，制作形成了 Ta 电极层和 Ta₂O₅
阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后，对该透明基片进行与实施例三相
同的热处理。在实施例三中，是在 N₂ 气氛中保持透明基片 12 的温度
为 450℃ 两个小时，而在本实施例中，是在 N₂ 气氛中保持透明基片
15 12 的温度为 320℃ 两个小时，除这点与实施例三不同外，其他方面则在
与实施例三相同的条件下进行。

之后，与实施例一相同，形成 MIM 型非线性元件 50，与实施例一
相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性
参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻，并对三片透明基片 12 求平均
20 值。 β 是 4.40，闭合时的电阻是 3.17×10^9 ，断开时的电阻是 $2.95 \times$
 $10^{12} \Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12 的
面内的离散度和在透明基片 12 间的离散度与实施例一、二相比，是非
常小的值。

(实施例八)

25 在与实施例一的情况相同的情况下，制作形成了 Ta 电极层和 Ta₂O₅
阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后，对该透明基片 12 进行与实施例
三相同的热处理。在实施例三中，是在 N₂ 气氛中保持透明基片 12 的
温度为 450℃ 两个小时，而在本实施例中，是在 N₂ 气氛中保持透明
基片 12 的温度为 290℃ 两个小时，除这点与实施例三不同外，其他方
30 面则在与实施例三相同的条件下形成。

之后，与实施例一相同，形成 MIM 型非线性元件 50，与实施例一
相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性

参数 β 、闭合时的电阻及断开时的电阻，并对三片透明基片 12 求平均值。 β 是 3.62，闭合时的电阻是 $1.90 \times 10^9 \Omega$ ，断开时的电阻是 $3.93 \times 10^{11} \Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值透明基片 12 的面内的离散度和在透明基片 12 间的离散度与实施例一、二相比，是非常小的值。

另外，在第三至第八实施例中，导入反应管 302 中的空气中的水蒸汽浓度对含有水蒸汽的空气整体来说是 1.2 摩尔%。

(实施例九)

在与实施例一的情况相同的情况下，制作形成 Ta 电极层和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。

之后，对形成了 Ta 电极层 16 和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12 进行热处理。使用了图 5 所示的纵型热处理炉 400 来进行热处理。

在本实施例中，首先，一边使 N_2 气经过气体导入管 462、质量流量控制器 452、管道 464、468 流入玻璃钟罩 402，一边升温，保持玻璃钟罩 402 内为 $250^\circ C$ 的 N_2 气气氛。

之后把搭载了 20 片透明基片 12 的螺柱 408 通过玻璃钟罩 402 的底部导入保持 $250^\circ C$ 的 N_2 气气氛的玻璃钟罩 402 内。

之后，一边从玻璃钟罩 402 的上部 404 将 $20l/min$ 的 N_2 气通过气体导入管 462、质量流量控制器 452、管道 464、468 流入，一边开始用加热器（未图示）加热，使透明基片 12 的温度以 $3^\circ C/min$ 的速度升温至 $350^\circ C$ 。

然后，在保持 N_2 气的流量为 $20l/min$ 不变的情况下，保持透明基片 12 的温度为 $350^\circ C$ 两个小时。

之后，在 $350^\circ C$ 时，通过质量流量控制器 452 控制管道 464 的 N_2 气的流量为 $10l/min$ ，同时通过质量流量控制器 454 控制管道 466 的 N_2 气的流量为 $10l/min$ ，使 N_2 气流入其内部有纯水 432 的鼓泡器 430 内，使含有水蒸汽的 N_2 气以 $10l/min$ 的流量从管道 434 流出，将来自管道 464 的流量 $10l/min$ 的 N_2 气与含有来自管道 434 的流量为 $10l/min$ 的水蒸汽的 N_2 气混合并通过管道 468 从玻璃钟罩 402 的上部 404 流入玻璃钟罩 402 内。这样，在流入含有水蒸汽的 N_2 气的状态下开始降温，从 $350^\circ C$ 开始到 $250^\circ C$ 为止以 $0.8^\circ C/min$ 的速度继续降温。

另外，在本实施例中，保持鼓泡器 430 的温度为 $22^\circ C$ ，通过管道

468、从玻璃钟罩 402 的上部 404 流入玻璃钟罩 402 内的 N_2 气中的水蒸汽浓度对含有水蒸汽的 N_2 气整体来说是 2.6 摩尔 %。

透明基片 12 的温度变为 250°C 之后，就从玻璃钟罩 402 的底部把搭载了透明基片 12 的螺柱 408 取下。

5 之后，与实施例一相同，形成由 Ta 电极层 16、 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 和 Cr 电极层 20 构成的 MIM 型非线性元件。

之后，与实施例一相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻和断开时的电阻，并求 3 片透明基片 12 的平均值。 β 为 6.50，闭合时的电阻为 $1.60 \times 10^{10}\Omega$ ，
10 断开时的电阻为 $1.02 \times 10^{14}\Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12 的面内的离散度和在透明基片 12 的面内的离散度，与实施例一和二相比，是非常小的值。

另外，像本实施例那样，如使用水蒸汽和 N_2 气的混合气体作为含有水蒸汽的气体的话，能够控制混合气体中水蒸汽的含量，其结果是使
15 在含有水蒸汽的气体气氛中的热处理条件的控制变得容易。像本实施例那样使用鼓泡器的话，仅仅通过控制鼓泡器的温度就能够容易地控制在水蒸汽和 N_2 气的混合气体中水蒸汽的比例。

(比例例)

在与实施例一的情况相同的条件下，制作形成 Ta 电极层和 Ta_2O_5
20 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。之后，对该透明基片 12 的热处理使用了图 3 所示的纵型热处理炉 200 来进行。在比较例中，首先，在螺柱 206 上搭载 40 片透明基片 12，把该螺柱 206 通过玻璃钟罩 202 的底部导入玻璃钟罩 202 内。从玻璃钟罩 202 的上部使 N_2 气流入，使玻璃钟罩 202 内成为氮气气氛，之后开始热处理。一边旋转螺柱 206，一边进行热处理。
25 N_2 气的流量是 20l/min ，用加热器 204 开始加热，使透明基片 12 的温度以 5°C/min 的速度升温至 450°C 。在保持 N_2 气的流量为 20l/min 不变的情况下，保持透明基片 12 的温度为 450°C 两个小时。之后，在 N_2 气流量为 20l/min 不变的情况下以 1°C/min 的降温速度把基片温度降至 250°C 以下；在变成 250°C 以下之后，就通过玻璃钟罩 202 的底部把
30 搭载了透明基片 12 的螺柱 206 取出到玻璃罩 202 外部的空气中。

之后，与实施例一相同，形成由 Cr 电极层 20、Ta 电极层 16、 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 和 Cr 电极层 20 构成的 MIM 型非线性元件 50。

之后,与实施例一相同,测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻和断开时的电阻,并求 3 片透明基片 12 的平均值。 β 为 3.10, 闭合时的电阻为 1.21×10^9 , 断开时的电阻为 4.05×10^{10} 。

5 图 6 是图示了实施例一~九及比较例的 β 值的图。该图中,横轴温度是 N_2 气中的热处理温度。图中●示出了实施例一和二的值,图中■示出了实施例三~八的值,图中的▲示出了实施例九的值,图中□示出了比较例的值。参照该图,进行氮中的热处理后,若象实施例一~九那样在含有水蒸汽的气体气氛中降温的话,与在只有氮气的气氛中降温的情况相比较,可知 β 值得到提高。另外,示出了热处理温度越高 β 值越高。10 进而,示出了在空气中或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢冷却的第三~九实施例具有比在空气中快速冷却的第一和第二实施例还要高的 β 值。另外,在空气或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢冷却的第三~九实施例在比在空气中快速冷却的第一、第二实施例低的热处理温度下得到了同样的 β 值。15 值。

图 7 是图示了实施例一~九和比较例在闭合时的电阻值的图。该图中,横轴温度是 N_2 气中的热处理温度。图中●示出实施例一和二的值,图中■示了实施例三~八的值;图中▲示出了实施例九的值,图中□示出了比较例的值。参照该图,进行氮中的热处理后,若象实施例一~九20 那样在含有水蒸汽的气体气氛中进行降温的话,与在只有氮气的气氛中进行降温的情况相比较,可知闭合时的电阻值变高。另外,示出了热处理温度越高闭合时的电阻值越高。进而,示出了在空气中或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢冷却的第三~第九实施例具有比在空气中快速冷却的第一和第二实施例高的闭合时的电阻值。另外,在空气中或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢冷却的第三~第九实施例在比在空气中快速冷却的第一和第二实施例更低的热处理温度下得到了同样的闭合时的电阻值。25 值。

图 8 是图示了实施例一~九及比较例的断开时的电阻值的曲线图。该图中,横轴温度是 N_2 气中的热处理温度。图中●示出了实施例一和二30 的值,图中■示出实施例三~八的值,图中▲示出了实施例九的值,图中□示出了比较例的值。参照该图,进行氮中的热处理后,若象实施例一~九那样在含有水蒸汽的气体气氛中进行降温的话,与在只有氮气的气氛中进行降温的情况相比较,可知断开时的电阻值变高。另外,

示出了热处理温度越高断开时的电阻越高。进而，示出了在空气中或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢冷却的第三-九实施例具有比在空气中快速冷却的第一和第二实施例高的断开时的电阻值。另外，在空气中或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢冷却的第三-九实施例在比在空气中快速冷却的第一和第二实施例更低的热处理温度下得到了同样的断开时的电阻值。另外，在热处理温度为 350°C 至 450°C 的情况下，断开时的电阻是测量界限以上的值，因此便成为大体一定的测量值。

这样，能够实现 β 高、对比度好的液晶显示装置。另外，如断开时的电阻值高的话、对于高温时的断路漏电来说可得到一定的安全系数，因此可以得到温度特性良好的 MIM 型非线性元件以及使用该元件的液晶显示装置。

参照图 6 ~ 8，进行氮气气氛中的热处理后，通过在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢降温，能够把热处理温度本身降到 350°C 以下，其结果是，可以使用廉价的钠碱玻璃作为基片，使用这样制造的 MIM 型非线性元件的液晶显示装置就变成价廉的装置。

另外，如热处理温度为低温，就减少玻璃等基片的收缩率，结果提高了液晶显示装置的微细加工精度和装配精度。另外，热处理温度降低时，能够减少由于热应力等引起的 MIM 型非线性元件的损坏。

另外，这样，在氮气气氛中进行热处理后，通过在空气中或在含有水蒸汽的 N_2 气中缓慢降温，降温时的温度控制变得容易，可以容易地制造热处理批间元件特性的离散度小的 MIM 型非线性元件。

(实施例十)

在与实施例一的情况相同的情况下，制作形成了 Ta 电极层和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。

然后，对形成 Ta 电极层 16 和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12 进行热处理。该热处理使用了图 5 所示的纵型热版炉 400 来进行。

在本实施例中，首先，与实施例九相同，保持玻璃钟罩 402 内为 250°C 的 N_2 气气氛。

之后，将搭载了 20 片透明基片 12 的螺柱 408 通过玻璃钟罩 402 的底部导入保持 250°C 的 N_2 气气氛的钟罩的 402 内。

之后，一边从玻璃钟罩 402 的上部 404 将 20L/min 的 N_2 气通过气体导入管 462、质量流量控制器 452、管道 464、468 流入，一边开始用

加热器（未图示）加热，使透明基片 12 的温度以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

之后，在透明基片 12 的温度变为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，使用鼓泡器 430 在与实施例九相同的条件下从管道 468 使含有水蒸汽的 N_2 气流入到玻璃钟罩 402 内。这样流入含有水蒸汽的 N_2 气的状态下，保持透明基片 12 的温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 九十分钟。

之后，在流入含有水蒸汽的 N_2 气不变的情况下，以 $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

在透明基片 12 的温度变成 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后，就把搭载了透明基片 12 的螺柱 408 从玻璃钟罩 402 的底部取下来。

之后，与实施例一相同，形成由 Ta 电极层 16、 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 和 Cr 电极层 20 构成的 MIM 型非线性元件 50。

之后，与实施例一相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻和断开时的电阻，并求 3 片透明基片 12 的平均值。 β 为 6.87，闭合时的电阻为 $1.94 \times 10^{10}\Omega$ ，断开时的电阻为 $7.76 \times 10^{13}\Omega$ 。另外， β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12 的面内的离散度和在透明基片 12 间的离散度，与实施例一、二相比，是非常小的值。

像本实施例那样，即使不在降温时开始导入含有水蒸汽的 N_2 气而是在将降温前的透明基片 12 的温度保持为恒定的状态下导入含有水蒸汽的 N_2 气所得到的 MIM 型非特性的特性，与只在降温时导入含有水蒸汽的 N_2 气的情况基本上没有变化。从而，没有必要使用在过程控制方面复杂的过程控制器，从而只在降温时导入包含水蒸汽的 N_2 气，可以从保持目前的透明基片的温度为恒定的状态开始导入包含水蒸汽的 N_2 气。这样做，可以在导入含有水蒸汽的 N_2 气的导入时期内得到较大的安全系数，因此，装置的构成和过程控制能够得以简化，结果使装置能够达到廉价。

（实施例十一）

在与实施例一的情况相同的情况下，制作形成了 Ta 电极层和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12。

然后，对形成 Ta 电极层 16 和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12 进行热处理。该热处理使用了图 5 所示的纵型热处理炉 400 来进行。

首先, 使用鼓泡 430 在与实施例 9 相同的条件下从管道 468 使含有水蒸汽的 N_2 气流入玻璃罩 402。这样, 在流入含有水蒸汽的 N_2 气的状态下, 保持玻璃罩 402 内为 250°C 的含有水蒸汽的 N_2 气气氛。

之后, 将搭载了 20 片透明基片 12 的螺柱 408 通过玻璃钟罩 402 的底部导入保持 250°C 的包含水蒸汽的 N_2 气气氛的钟罩 402 内。

之后, 一边从玻璃钟罩 402 的上部 404 使 N_2 气以 20l/min 的流量流入, 一边开始用加热器(未图示)加热, 使透明基片 12 的温度以 3°C/min 的速度升温至 350°C 。

之后, 在流入含有水蒸汽的 N_2 气的状态下, 保持透明基片 12 的温度为 350°C 九十分钟。

之后, 流入含有水蒸汽的 N_2 气不变, 以 0.8°C/min 的速度从 350°C 降温到 250°C 。

在透明基片 12 的温度变为 250°C 之后, 就把搭载了透明基片 12 的螺柱 408 从玻璃钟罩 402 的底部取下来。

之后, 与实施例一相同, 形成由 Ta 电极层 16、 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 和 Cr 电极层 20 构成的 MIM 型非线性元件 50。

之后, 与实施例一相同, 测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻和断开时的电阻, 并求 3 片透明基片 12 的平均值。 β 是 5.43, 闭合时的电阻为 $8.77 \times 10^9 \Omega$, 断开时的电阻为 2.76×10^{13} 。另外, β 、闭合时的电阻值、断开时的电阻值在透明基片 12 的面内的离散度和在透明基片 12 间的离散度, 与实施例一、二相比, 是非常小的值。

像本实施例那样, 即使从热处理的最初升温时开始导入含有水蒸汽的 N_2 气所得到的非线性元件的特性, 与只在降温时导入含有水蒸汽的 N_2 气的情况基本上没有变化。因此, 没有必要使用在过程控制方面复杂的过程控制器, 从而只在降温时导入含有水蒸汽的 N_2 气, 这样可使气体控制器系统成为简单的系统。另外, 这样, 可以从热处理最初升温时开始在含有水蒸汽的气氛中进行热处理, 因此, 不一定要象本实施例那样使用扩散炉, 可以使用廉价的开放式的热处理炉。

另外, 在上述第九~十一实施例中使用的热处理炉 400 包括在圆盘上开有多个孔的扩散板 406, 其构成是由玻璃钟罩 402 的上部 404 流入的气体通过该扩散板 406 流向在螺柱 408 上搭载的透明基片 12。另外,

螺柱 408 装载在作为兼作盖子的加热器绝缘套的石英构件 410 上。从玻璃钟罩 402 的上部 404 流入到玻璃钟罩 402 内的气体从玻璃钟罩 402 和石英构件 410 中间的间隙流出到玻璃钟罩 402 的外部。

(实施例十二)

5 首先, 如图 2 所示, 在无碱玻璃制造的透明基片 12 上通过溅射法淀积约 1000 \AA 的氧化钽膜 14。氧化钽膜 14 的形成可以通过在无碱玻璃制造的透明基片 12 上通过溅射法淀积钽膜及之后进行加热氧化形成约 1000 \AA 的氧化钽膜来进行。

10 然后, 通过溅射法淀积约 2000 \AA 的钽膜, 其中钽膜中含有重量百分比为 0.2 % 的钨, 之后对其刻蚀图形形成 Ta 电极层 16。然后进行钽电极层 16 的阳极氧化, 形成厚度为 48 \AA 、 54 \AA 或 60 \AA 的阳极氧化膜 18。作为阳极氧化用的电解液, 使用柠檬酸水溶液。阳极氧化电压分别为 25V、28V 和 31V。

15 然后, 对形成 Ta 电极层 16 和 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 的透明基片 12 进行热处理。

该热处理使用图 4 所示的横型热处理炉 300。气体从设在反应管 302 上部的气体导入管 308 流入, 从设在反应管 302 下部的排气管 312 流出。

20 在本实施例中, 首先, 一边使 N_2 气流入反应管 302 内一边升温, 保持反应管 302 内为 250°C 的 N_2 气气氛。之后, 纵向搭载透明基片 12 的螺柱 306 从反应管 302 的左侧部导入到保持 250°C 的 N_2 气气氛的反应管 302 中。之后, 关闭阀 310, 保持 250°C 不变, 通过排气管 312 对反应管 302 内抽一次真空。之后, 打开阀 310, 通过气体导入管 308 把 N_2 气导入反应管 302 内, 使反应管 302 内成为 N_2 气气氛。一边通过气体导入管 308 流入 50l/min 的 N_2 气及从设在反应管 302 下部的排气管 25 312 流出, 一边用加热器 304 开始加热使透明基片 12 的温度以 5°C/min 的速度升温至 320°C 。在保持 N_2 气的流量为 50l/min 不变的情况下, 保持透明基片 12 的温度为 320°C 0.5 小时。之后, 在 320°C 时, 关闭阀 310, 通过排气管 312 对反应管 302 内抽一次真空。之后, 打开阀 310, 通过气体导入管 308 把空气和氮的混合气体导入到反应管 302 内, 使反 30 应管 302 内成为空气和氮的混合气体气氛。在反应管 302 内充满空气和氮的混合气体变为一个大气压的原有状态下开始降温, 以 1.0°C/min 的速度继续降温到 200°C 为止。透明基片 12 的温度为 150°C 以下之后,

就从反应管 302 的左侧部把搭载透明基片 12 的螺柱 306 取出。

之后，与实施例一相同，形成由 Ta 电极层 16、 Ta_2O_5 阳极氧化膜 18 和 Cr 电极层 20 构成的 MIM 型非线性元件。

之后，与实施例一相同，测量在各透明基片 12 上形成的 MIM 型非线性元件 50 的非线性参数 β 、闭合时的电阻和断开时的电阻。

图 9 是表示通过气体导入管 308 导入反应管 302 内的空气和氮的混合气体中的空气比例与闭合时的电阻和断开时的电阻的关系的图。这里的空气比例是指 (空气流量) / (空气流量 + N_2 流量)。另外，图中， \square 、 Δ 和 \circ 分别表示 25V、28V 和 31V 的阳极氧化电压做成的 MIM 型非线性元件 50 的断开时的电阻值， \blacksquare 、 \blacktriangle 和 \blacklozenge 分别表示用 25V、28V 和 31V 的阳极氧化电压做成的 MIM 型非线性元件 50 的闭合时的电阻值。

这样，即使在使用由含有与钽之重量百分比为 0.2 % 的钨 (W) 的钽膜形成的 Ta 电极层 16 的情况中，通过将降温时的气氛作为含有空气的气氛进行热处理，在 320 °C 的低热处理温度下也得到了实用上足够高的断开时的电阻值。另外，可得到 β 值为超过 4.3 的值，示出了获得良好的图象重量所需的非线性特性。

还有，在本实施例中所有的空气中的水蒸汽浓度对含有水蒸汽的空气整体来说是 1.2 摩尔 %。因此，空气比例为 1 时的水蒸汽浓度对空气和氮的混合气体整体是 1.2 摩尔 %，空气比例为 0.1 时的水蒸汽浓度对空气和氮的混合气体整体是 0.12 摩尔 %，空气比例是 0.01 时的水蒸汽浓度对空气和氮的混合气体整体是 0.012 摩尔 %。实验数据的下限的空气比例是 0.012，此时的水蒸汽浓度对空气和氮的混合气体整体是 0.014 摩尔 %。

另外，在本实施例中，对构成 Ta 电极层 16 的钽 (Ta) 来说含有重量百分比为 0.2 % 的 W，但即使对构成 Ta 电极层 16 的 Ta 含有重量百分比为 0.1 % 的 Re 和 0.2 % 的 Mo 或对构成 Ta 电极层 16 的 Ta 不含有添加物的 Ta 电极层 16 中，也得到了与本实施例相同趋势的电压 - 电流特性。

(实施例十三)

为研究根据本发明的热处理方法制成的氧化钽膜而用热分解光谱 (TDS) 法进行测量，使用图 10 所示的热分解光谱测量装置 500 来进

行测量。该热分解光谱测量装置 500 在真空室 510 内有四极质量分析仪 502 和红外线加热器 504，用红外线在加热器 504 内从样品 520 背面一侧对样品 520 加热，从样品 520 出来的气体用四极质量分析仪 502 测量而得到热分解光谱。对样品 520 的温度控制由于考虑可控性的问题使用样品 520 背面一侧的热电偶 TC1 来进行。另外，为测量样品 520 的表面温度，在样品 520 的表面一侧也设有热电偶 TC2。在样品 520 中使用的石英基片 522 的热传导差而且其厚度达 1.1mm，因此在热电偶 TC1 和 TC2 的温度方面产生差别。

在实际 MIM 型非线性元件制造过程中的温度与 TC2 所示温度相同。MIM 型非线性元件系在无硅玻璃上制作，而在现在的 TDS 测量中则使用石英玻璃。这是由于为了进行高达 1000 °C 高温的测量而将基片的耐热温度提高。即使改变制作基片 MIM 型非线性元件的电压，电流特性也是相同的。

如图 11 所示，测量所用的样品 520 系先用溅射法在厚度为 1.1mm 的石英基片 522 上形成厚 1000 Å 的气化钽膜 524，再在氧化钽膜 524 上用溅射法溅射钽膜 526 来形成。之后，对钽膜 526 进行阳极氧化形成阳极氧化膜 528。阳极氧化后的钽膜 526 的膜厚为 1600 Å 的氧化钽膜 528 的膜厚为 850 Å。

然后，对该样品 520 进行热处理。热处理与实施例十二同样来进行，在氮气气氛中升温至 320 °C，在氮气气氛中保持 320 °C 0.5 小时，之后在含有 1.2 摩尔 % 水蒸汽的空气气氛中以 1 °C/min 的速度降温至 200 °C，然后从热处理炉中取出即成为热脱离光谱测量用样品 520。

然后，测量该样品 520 的热分解光谱。其结果如图 12 所示。

光谱的横轴是用于控制温度所用的热电偶 TC1 的温度，纵轴是在相当于水蒸汽的、质量为 18 (H₂O) 的气体测量值的强度。可得到峰值 P1、P2、P3。如上述因为热电偶 TC1 和 TC2 存在温度差，所以用热电偶 TC2 测量样品 520 的表面温度，在各个峰值上记载温度。

另外，为比较起见，降温时也在氮气气氛中进行而其他热处理条件完全相同的条件下制作生成样品，测量该样品的热分解光谱。其结果如图 13 所示。

参照图 12、图 13，降温时在含有 1.2 摩尔 % 的水蒸汽的空气气氛中进行热处理时，观察到峰值 P1 (120 °C)、峰值 P2 (220 °C) 和峰

值 P3 (410 °C), 而降温时在氮气氛中进行热处理时, 只观察到峰值 P1 (120 °C) 和峰值 P3 (410 °C), 而峰值 P2 (220 °C) 没有观察到. 峰值 P1 是起因于物理吸附在样品表面的水分的峰值.

在这三个峰值中, 为特别指定受阳极氧化后热处理降温过程中的气体气氛影响的峰值, 进行如下的实验. 在热处理降温时, 添加通过加入到图 5 的鼓泡器 430 中的重水 (D₂O) 的 N₂ 气. 并且, 除了该降温时的气体气氛之外, 与得到图 12 的图的样品的生产方法相同. 如用 TDS 法对该样品进行相当于重水峰值的质量数为 20 的光谱测量, 只观察到与峰值 P₂ 在同一温度范围中的峰值.

从以上的事实可知, 产生该峰值 P₂ (220 °C) 的气体气氛是在含有水蒸汽的气氛中进行热处理时导入的气体气氛. 用 TDS 法测量用实施例一~十二作成的阳极氧化膜, 可以明显地观察到峰值 P₂.

从而, 把在含有水蒸汽的气氛中的热处理至少控制在 220 °C 以下是合适的.

15 (实施例十四)

与实施例六和实施例九相同的方法制造 MIM 型非线性元件 50 后, 如图 1 所示, 用溅射法淀积约 500 Å 的 ITO (铟-锡-氧化物) 膜, 之后对其刻蚀图形形成象素电极 22, 形成包括透明基片 12、在透明基片 12 上所设的 MIM 型非线性元件 50 以及与 MIM 型非线性元件 50 连接的象素电极 22 的电极基片 10. 另一方面, 通过溅射在无碱玻璃制造的透明基片 32 上淀积 ITO 膜, 之后对其刻蚀图形形成对置信号电极 34, 这样来制作电极基片 30. 用电极基片 10 和电极基片 30 夹持液晶层 40 (参照图 15).

然后, 如图 14 所示, 把由 Ta 电极层 16 构成的数据线 78 与数据线驱动电路连接, 把对置信号电极 34 构成的扫描线 74 与扫描线驱动电路 72 连接来构成液晶显示装置 100. 在检查该液晶显示装置 100 的显示特性时, 发现对比度高、图象质量良好.

使用与实施例四、七和九相同的方法制成的 MIM 型非线性元件制作与本实施例同的液晶显示装置 100, 同样可得到对比度高的、优良的图象质量.

虽然上面说明了本发明的实施例, 但本发明并不仅仅局限于上述实施例, 例如, 在上述实施例中, 在 N₂ 气氛中的热处理后, 在空气中

或含有水蒸汽的 N_2 气气氛中开始降温的温度与 N_2 气气氛中的热处理温度是同一温度，但在 N_2 气气氛中的热处理后在 N_2 气气氛中降温到预定温度，之后可转换气氛，在空气中或含有水蒸汽的 N_2 气气氛中继续降温。另外，Ta 电极层 16 可以使用以 Ta 为主要成分、其中添加了 Nb、

- 5 W、Al 或 Mo 的电极层。进而，可以使用由 Ti、Mo 或 Al 构成的电极层来替换 Cr 电极层 20。进而也可以省略 Cr 电极层 20，用像素电极 22 兼作该 Cr 电极层 20。进而，在图 14 中可将连接顺序反过来把液晶显示单元 60 和 MIM 型非线性元件 50 配置在扫描线 74 和信号线 78 之间。

10 产生上的可利用性

如以上所说明的那样，本发明的 MIM 型非线性元件的制造方法适用于制造对比度高、图象质量好的液晶显示装置所用的 MIM 型非线性元件。

图 1

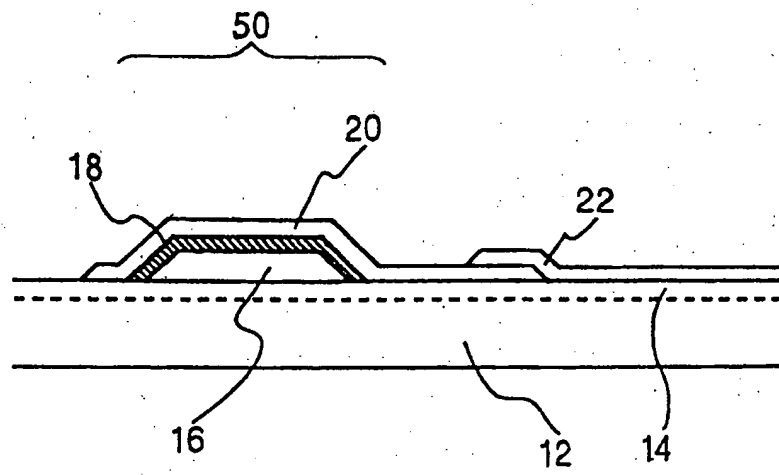


图 2

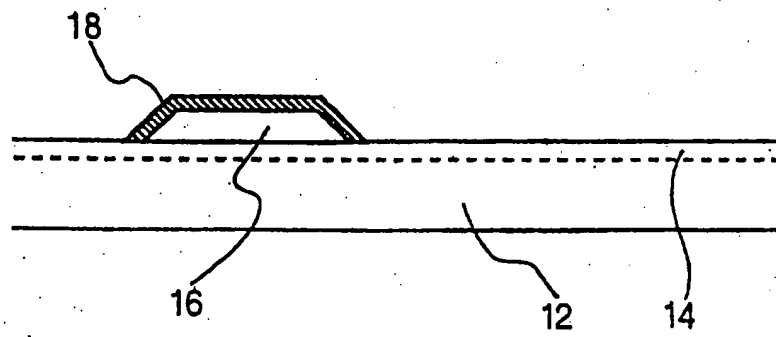


图 3

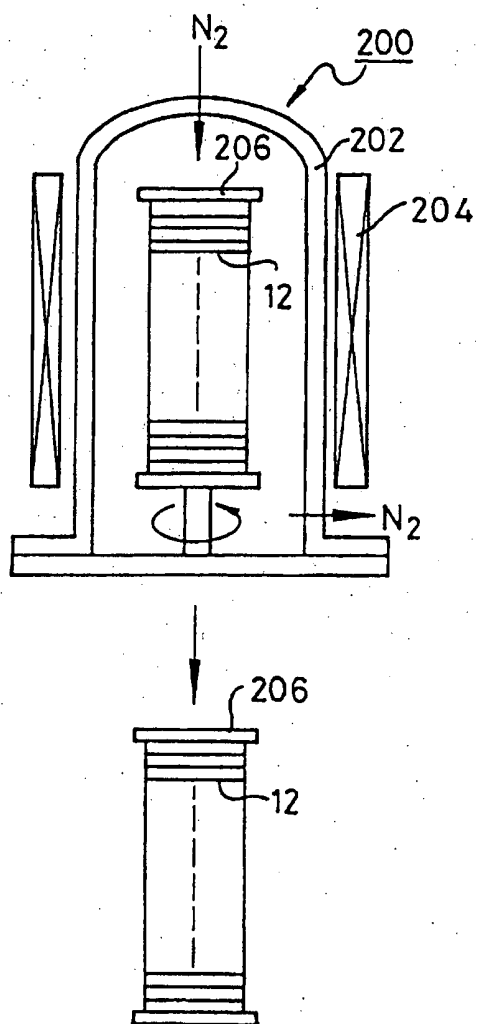


图 4

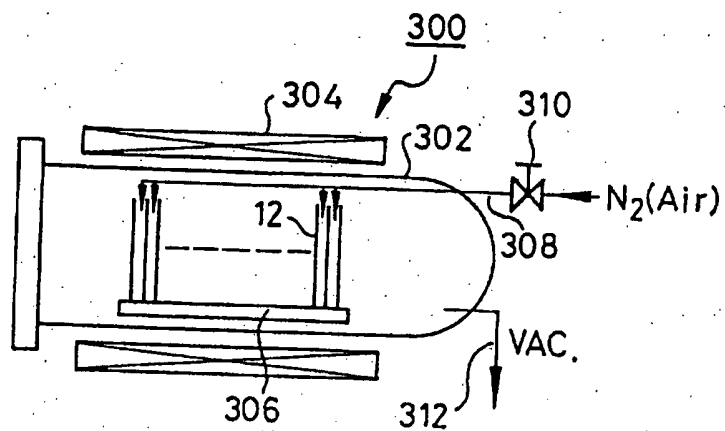


图 5

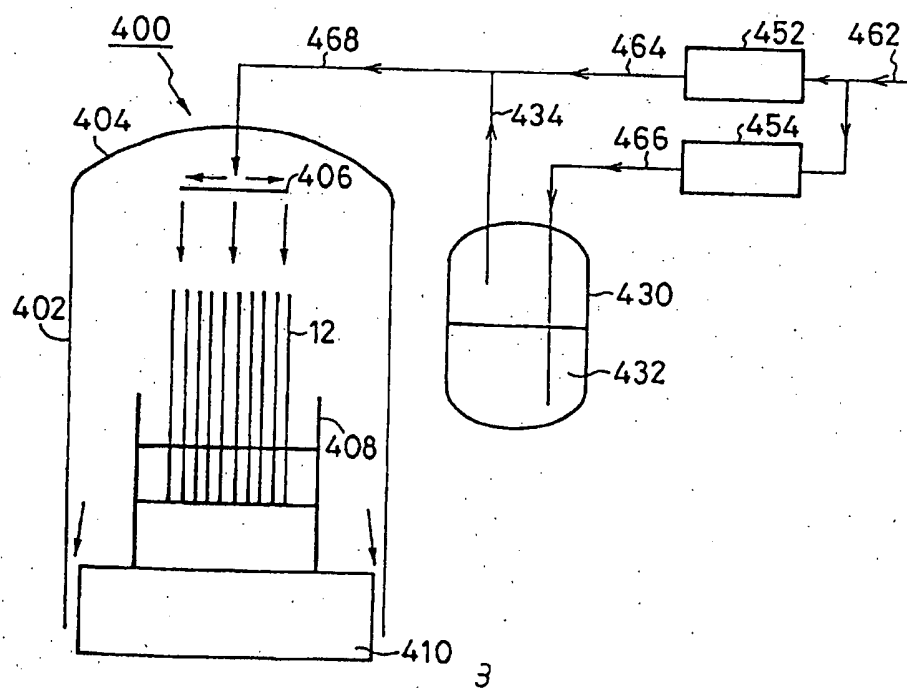


图 6

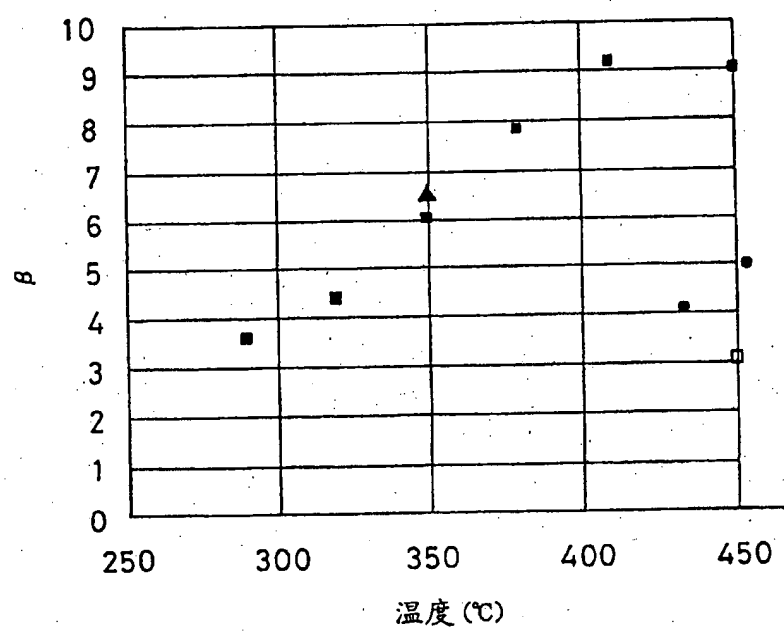


图 7

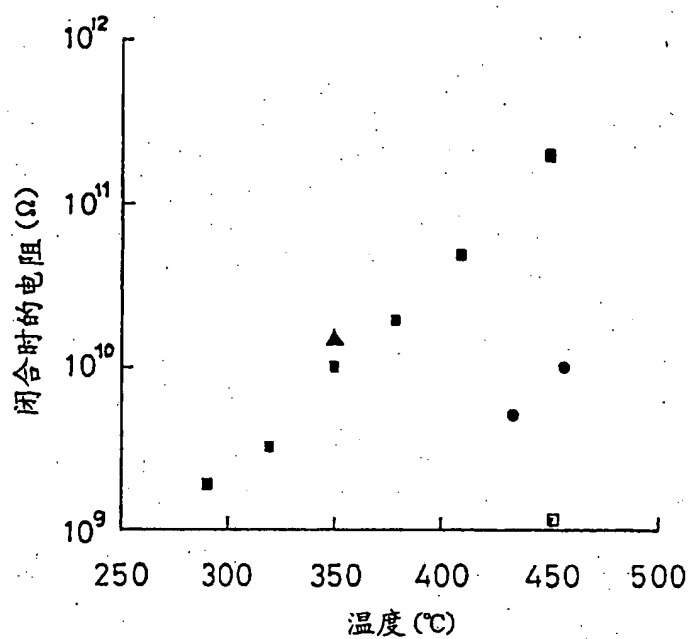


图 8

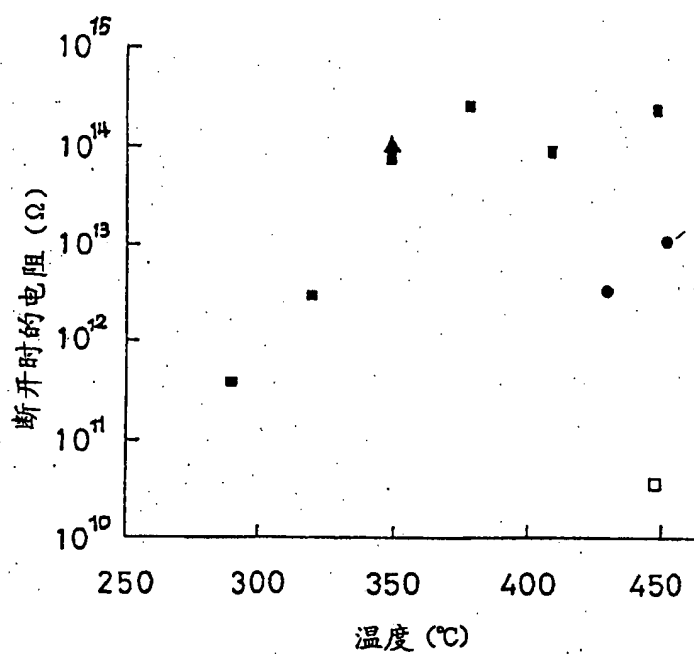


图 9

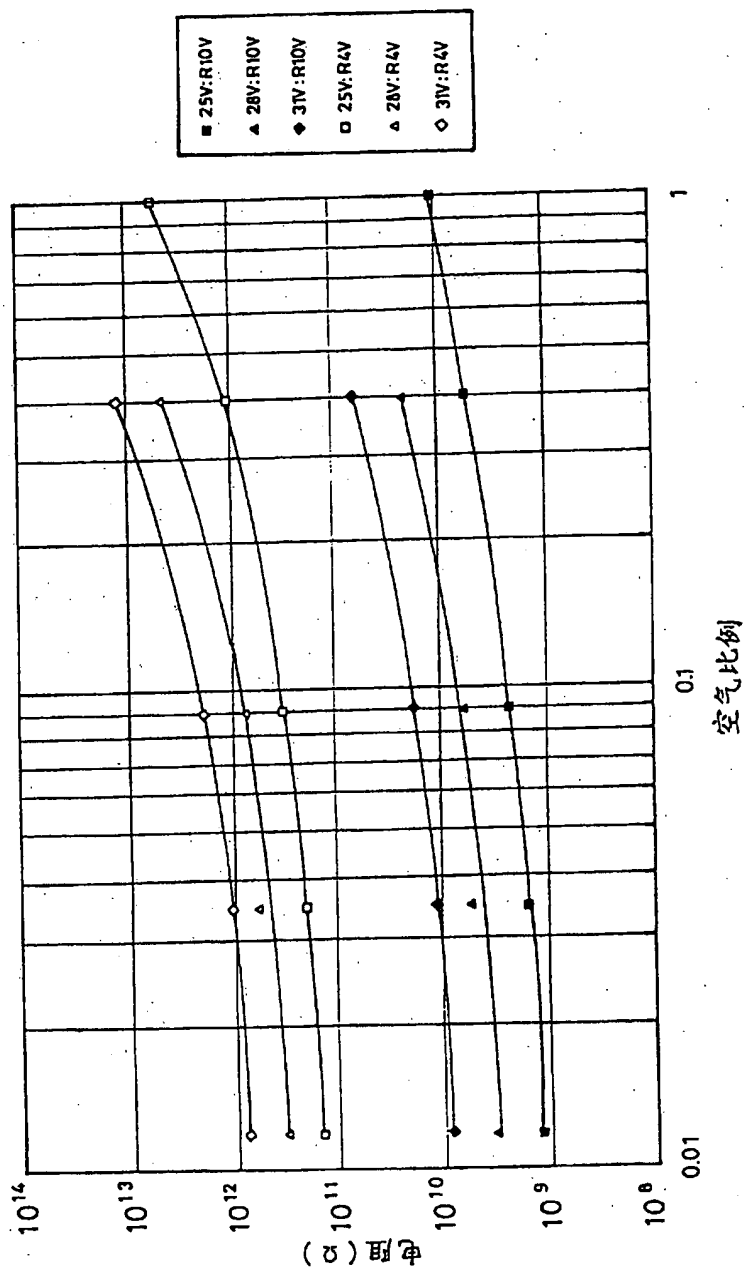


图 10

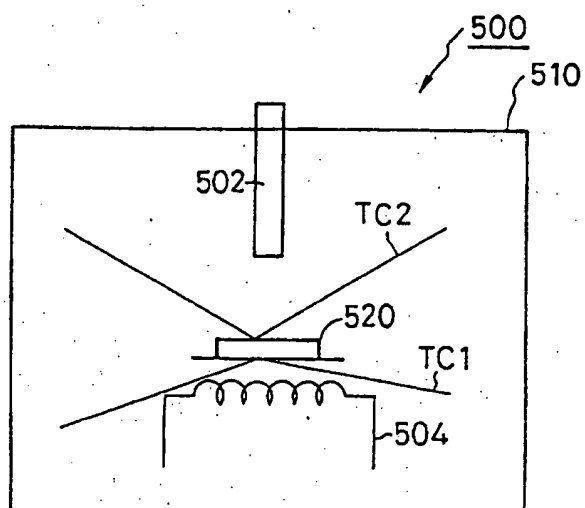


图 11

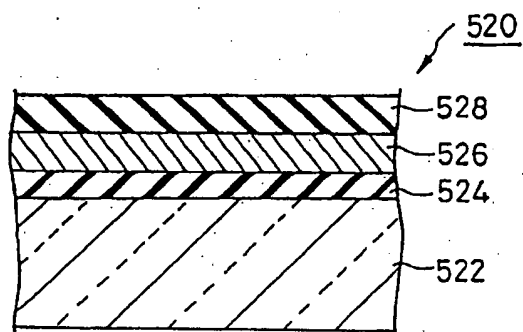


图 12

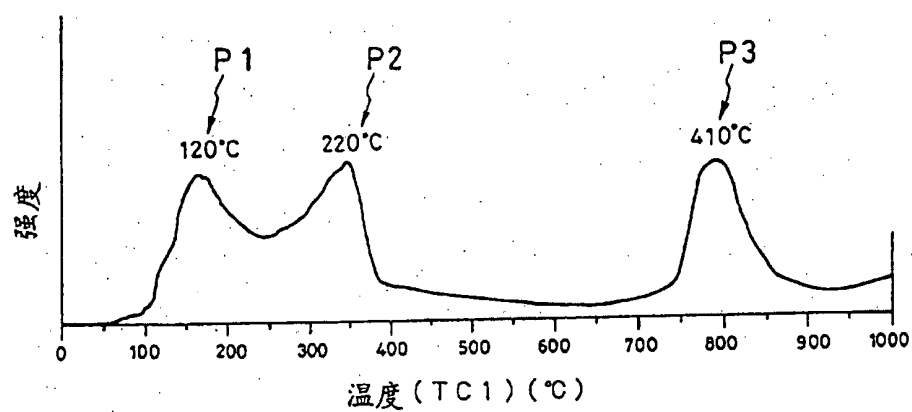


图 13

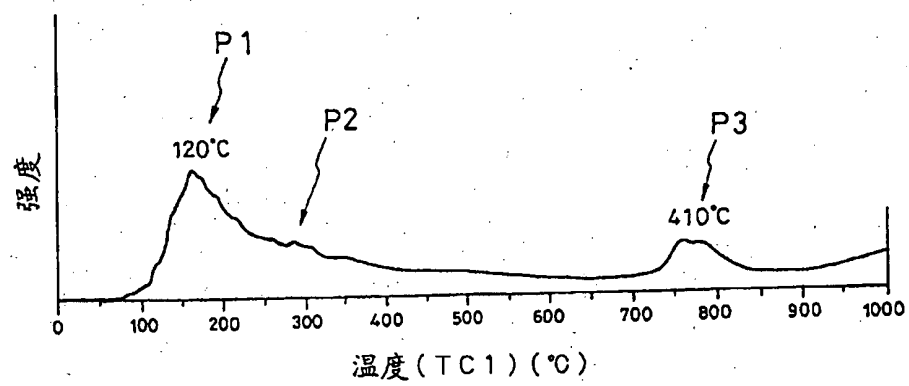


图 14

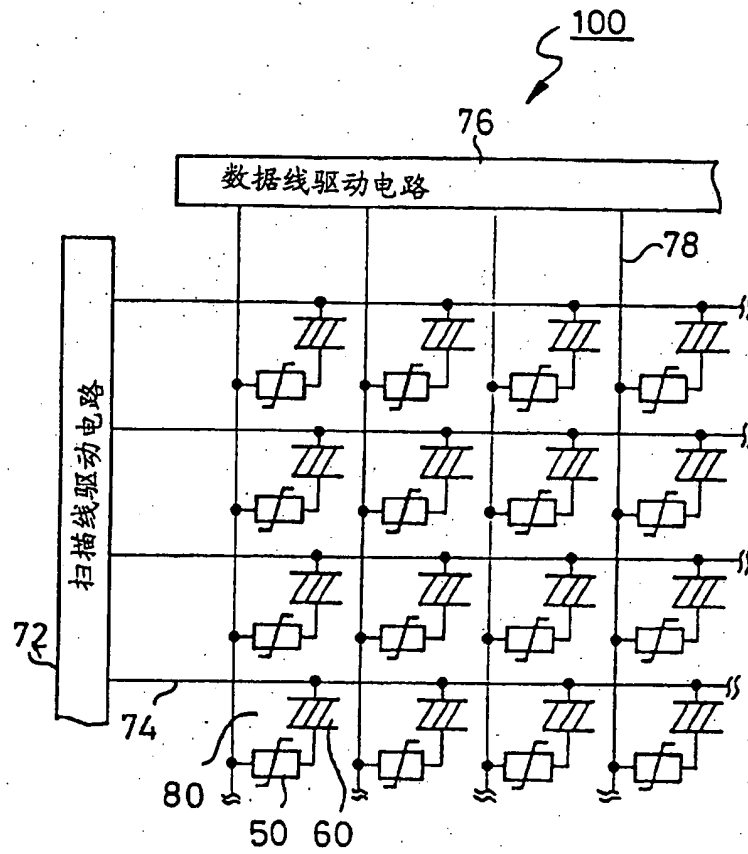
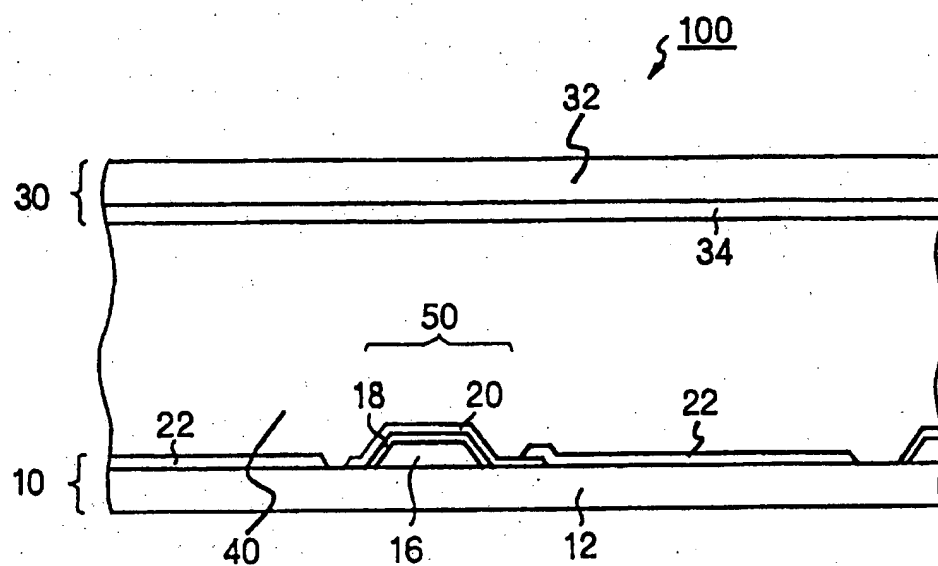


图 15



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.